



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 212 213

Int. Cl.:

H 01 G

10/528125

DT12 Rec'd PCT/PTO 15 MAR 2005

Deutsche Kl.: 21 g - 10/03

Nummer: 1 212 213

Aktenzeichen: A 45356 VIII c/21 g

Anmeldetag: 29. Februar 1964

Auslegetag: 10. März 1966

### 1

In Elektrolytkondensatoren verwendet man Elektroden mit hoher spezifischer Oberfläche, um auf möglichst kleinem Raum eine hohe Kapazität zu erhalten. Zur Erzielung einer großen Oberfläche werden die Elektrodenfolien vor allem durch chemisches oder elektrolytisches Ätzen aufgeraut. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, bei stab- oder drahtförmigen Elektroden, die in Kleinst-Elektrolytkondensatoren verwendet werden, durch Ätzen eine ebenso hohe Oberflächenvergrößerung zu erzielen wie bei Elektrodenfolien.

Es ist schon vorgeschlagen worden, auf eine Trägerelektrode eine Ventilmetalldschicht aufzubringen. Beim Aufspritzen des Ventilmetalls entsteht auch eine raue und vergrößerte Oberfläche; das Verfahren ist aber für drahtförmige Elektroden nicht geeignet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von stab- oder drahtförmigen Elektroden mit großer spezifischer Oberfläche für Elektrolytkondensatoren durch Aufbringen einer Ventilmetalldschicht auf einen Metalldraht. Erfindungsgemäß wird eine raue Schicht des Ventilmetalls auf elektrolytischem Wege auf den Metalldraht abgeschieden und diese auf bekannte Weise formiert.

Als Ventilmetall kommen Aluminium, Tantal, Niob und andere in Frage. Der Metalldraht, auf den das Ventilmetall abgeschieden werden soll, kann aus denselben Metallen oder einem anderen Leiter, insbesondere einem solchen mit höherer elektrischer Leitfähigkeit, wie z. B. Kupfer, bestehen.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium sind verschiedene organische Elektrolyte bekannt. Je nach den Elektrolysebedingungen werden dichte, festhaftende oder raue oder auch lockere Schichten erhalten. Besonders geeignet ist ein aus NaF und  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bestehender Elektrolyt unter Verwendung einer Aluminiumanode. Damit aus diesem Elektrolyten eine raue Aluminiumschicht abgeschieden wird, muß er auf 1 Mol NaF mindestens 1,5 oder mehr Mol  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  enthalten. Bei einem geringeren Anteil an  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entsteht eine kompakte, glatte Schicht, mit der keine wesentliche Oberflächenvergrößerung erzielt wird.

Zur Erleichterung der Handhabung des Elektrolyts wird er in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran oder vorzugsweise Toluol, gelöst. Die Temperatur der Elektrolytlösung wird vorzugsweise auf 70 bis 100° C gehalten.

Wesentlich für die Erzielung einer möglichst rauhen, festhaftenden Aluminiumschicht aus dem erwähnten Elektrolyten ist die Einhaltung gewisser

Verfahren zur Herstellung von stab- oder drahtförmigen Elektroden für Elektrolytkondensatoren

Anmelder:

Aluminium-Walzwerke Singen G. m. b. H.,  
Singen (Hohentwiel)

Als Erfinder benannt:

Dr. rer. nat. Martin Mühlhäußer,  
Singen (Hohentwiel)

### 2

Stromdichtebedingungen. Es hat sich gezeigt, daß zur Erzielung rauher Schichten hohe Stromdichten von vorzugsweise über 1,0 A/dm<sup>2</sup> notwendig sind. Bei allzu hoher Stromdichte von über 8 A/dm<sup>2</sup> wachsen dann allerdings feine Nadeln aus der Schicht heraus, die leicht abbrechen. Eine solche Schicht ist trotz hoher Oberflächenvergrößerung auch nicht geeignet.

Am vorteilhaftesten hat sich ein Verfahren erwiesen, bei welchem zuerst während kurzer Zeit von 1/2 bis 3 Minuten eine hohe Stromdichte von 3 bis 8 A/dm<sup>2</sup> und dann während längerer Zeit eine Stromdichte von 1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> angewandt wird. Während der ersten, kurzen Periode mit hoher Stromdichte entstehen an der Elektrodenoberfläche zahlreiche, gleichmäßig verteilte Keime, von denen in der zweiten Periode ein langsames Wachstum von Aluminiumspitzen ausgeht. Die Elektrolyse wird dann so lange fortgesetzt, vorzugsweise 30 bis 50 Minuten, daß die Spitzen nicht zu hoch werden, d. h. die entstehenden Nadeln nicht abbrechen.

Damit die Keime für das Wachstum der Spitzen gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind, muß deren Oberfläche sehr regelmäßig und von der anhaftenden Oxidschicht befreit sein. Es ist auch möglich, zuerst an die noch mit einer Lufoxidschicht überzogene Elektrode eine geringe Stromdichte von unter 1 A/dm<sup>2</sup> anzulegen, wobei ein glatter, gleichmäßiger und festhaftender Aluminiumüberzug entsteht, auf dem dann bei kurzzeitig hoher Stromstärke von etwa 6 A/dm<sup>2</sup> die gewünschten Keime für das weitere Wachstum der Schicht bei Stromstärken von 1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> entstehen. Andererseits kann die Oxidschicht auch entfernt werden, indem die Elektrode vor Abscheidung der Aluminiumschicht im selben Elektrolyten kurz anodisch geschaltet wird, worauf dann nach Umpolung durch kurzzeitig hohe Stromstärke die Keime gebildet werden.

## Beispiel

Zur Herstellung einer stabförmigen Elektrode mit hoher spezifischer Oberfläche wurde auf einen 0,8 mm dicken Aluminiumdraht auf elektrolytischem Wege eine raue Schicht Aluminium abgeschieden. Der Elektrolyt bestand aus 60 g NaF und 336 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (Molverhältnis 1:2), die 1 Stunde auf 120° C erhitzt und nach dem Erkalten in 470 g Toluol gelöst wurden. Die Elektrolyse wurde bei 80° C unter Stickstoff durchgeführt. Als Anoden dienten zwei parallele Aluminiumbleche, zwischen denen der kathodische Aluminiumdraht angeordnet war. Anoden und Kathode wurden vor dem Eintauchen gebürstet.

Während der Elektrolyse wurde in einer ersten Phase bei einer Stromdichte von 0,8 A/dm<sup>2</sup> während 45 Minuten eine glatte, gleichmäßige Schicht abgeschieden. Dann wurden durch einen kurzen Stromstoß (6 A/dm<sup>2</sup> während 1,5 Minuten) zahlreiche Keime gebildet. In der dritten Phase wuchs dann bei 1,5 A/dm<sup>2</sup> während 40 Minuten eine raue Schicht Aluminium.

Nach der Elektrolyse wurde der Draht in Toluol gespült und in einer wässrigen Ammoniumpentaboratlösung (5 g/l) formiert. Die Oberflächenvergrößerung ergab sich durch Vergleich der Kapazität mit der Kapazität eines unter gleichen Bedingungen formierten Drahtes, auf den keine Aluminiumschicht abgeschieden wurde. In der folgenden Tabelle sind die Resultate für verschiedene Formierspannungen angegeben:

Formierspannung	Kapazität in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$		Oberflächenvergrößerung
	eines glatten Drahtes	eines behandelten Drahtes	
5,5	1,3	130	100
30	0,3	4,5	15
100	0,15	1	6,7

Auffallend ist die beträchtliche Oberflächenvergrößerung bei niedriger Formierspannung, die sogar die an Aluminiumfolien durch Ätzen erzielbare Oberflächenvergrößerung übertrifft.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von stab- oder drahtförmigen Elektroden mit großer spezifischer Oberfläche für Elektrolytkondensatoren durch Aufbringen einer Ventilmetallschicht auf einen Metalldraht, dadurch gekennzeichnet, daß eine raue Schicht des Ventilmetalls auf elektrolytischem Wege auf den Metalldraht abgeschieden und diese auf bekannte Weise formiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminium aus einem aus 1 Mol NaF und mehr als 1,5 Mol  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bestehenden, in einem organischen Lösungsmittel gelösten Elektrolyten unter Verwendung einer Aluminiumanode auf den Metalldraht abgeschieden wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die raue Aluminiumschicht bei einer Stromdichte von über 1 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst während kurzer Zeit mit einer Stromdichte von 3 bis 8 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und dann die raue Schicht bei einer Stromdichte von 1 bis 3 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Zeitschrift für Angewandte Chemie, 67 (1955), S. 424.